

天然气再燃脱硝的原理和技术

沈伯雄, 姚 强

(清华大学 热能工程系, 北京 100084)

摘 要:就天然气再燃脱硝的机理, 天然气再燃脱硝技术中的一些关键影响因素对脱硝效率的影响进行了综述, 最后比较几种再燃燃料对脱硝效果的影响。结果表明: 为了达到较好的脱硝效果, 再燃区的温度、再燃区的过量空气系数、再燃区的停留时间和再燃燃料的喷入位置应该选择在适当的数值和位置, 在天然气中增加适当的 HCN、NH₃ 或者热解气对脱硝是有利的。由于这些参数是相互影响的, 对具体情况应该进行优化。

关键词:天然气; 再燃区; 脱硝

中图分类号: TQ517.1

文献标识码: A

1 前言

煤粉燃烧是形成氮氧化物排放的重要来源。低 NO_x 燃烧器的脱硝率一般低于 50%, 有可能不能满足日益严格的环保要求, 而再燃烧法的脱硝率可以达到 20%~70%, 再燃烧法是一种很有前途的脱硝方法^[1~10]。再燃燃料一般为天然气或者其它碳氢化合物。

燃料再燃烧脱硝的基本原理和分级燃烧相似, 它实际上是燃料分级。图 1(a) 分级燃烧中, 在主燃区, 燃料过剩, 氧气不足, 抑制了燃料氮向 NO_x 的形成, 由于氧气不足, 燃烧温度不高, 热力 NO_x 的形成也受一定程度的抑制, 最后空气送入燃尽区完成燃料燃尽; 图 1(b) 中的情况则是,

在主燃区中, 空气过剩, 主燃料充分燃烧形成 NO_x, 再燃区中, 空气不足, 形成大量的碳氢等还原性物质还原 NO_x, 最后是燃尽区内再燃燃料的充分燃烧。在再燃燃烧中, 再燃燃料一般选择含氮量低的燃料, 因为燃料氮有可能在最后的燃尽区形成 NO_x。为了进一步抑制再燃区中的含氮基元在燃尽区中形成 NO_x, 有些研究者在再燃区后面引入 NH₃ 等物质把含氮基元还原成 N₂, 这样可以更有效的降低 NO_x 的形成(脱硝率大于 80%)。这种方法被称为先进再燃燃烧(图 1(c)), 而图 1(b) 则称为一般再燃燃烧^[10~11]。

实现再燃脱硝的方法有两种, 一种是在炉内实现再燃脱硝, 如图 1 中的(b)和(c); 另一种则

是在燃烧器内实现再燃脱硝^[16]。

2 天然气再燃脱硝的机理

天然气再燃脱硝的机理目前还不是很清楚, 研究者给出的各种反应机理不尽相同, 特别是各种机理的动力学参数差别较大^[12~18], 较精确的模拟这个过程的模型还有待于进一步提高, 但在一些关键步的反应观点上, 结论相近。Han^[10] 认为天然气再燃中 NO_x 的脱除过程, HCCO+NO 起着重要的作用。它有两个反应: HCCO+NO→HCNO+CO (1) 和 HCCO+NO→HCN+CO₂ (2)。Peter^[14] 认为, 除了上面两个反应外, CHi+NO 在天然气脱硝中占有很重要地位。Dagaut^[13] 认为反应(1)大约占 77%, 反应(2)大约

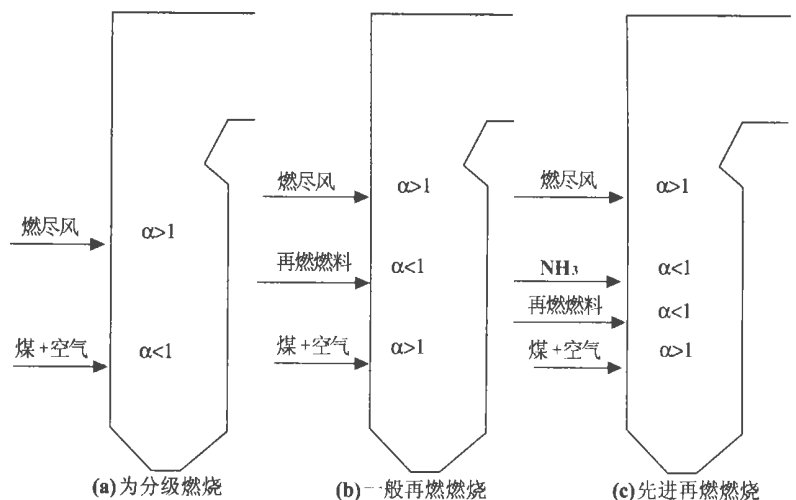


图 1 分级燃烧和再燃燃烧脱硝的基本原理

占23%。Bradley^[15]在三种天然气脱硝模型下(图2~图4)计算的NO_x削减情况,这三个模型计算结果说明HCCO在削减NO有着重要的作用。三个模型目前还不能精确模拟反应过程,Lindstedt机理更适合于大分之的不饱和碳氢化合物,而修正的Miller-Bowman机理和GRI机理更适合天然气燃烧脱硝。由于反应机理复杂,目前的模型基本上没有考虑天然气和NO_x的扩散混合过程。

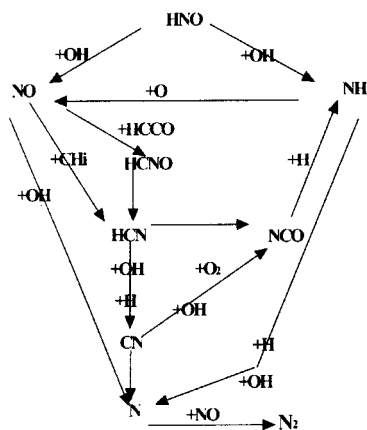


图2 修正的 Miller-Bowman 机理

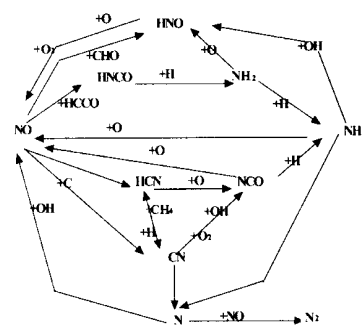


图3 Lindstedt 机理

3 天然气再燃脱硝中一些关键参数的影响

3.1 温度的影响

还原区(即再燃区)内温度的提高有利于NO_x的削减^[3]。Tree^[11]在先进再燃法中的测定表

明,O₂浓度在0.7%~3.0%之间,NH₃在0~2961 mL/m³之间,温度在1247~1343 K之间,NO_x的削减率最高,这些参数和SNCR的条件相近。

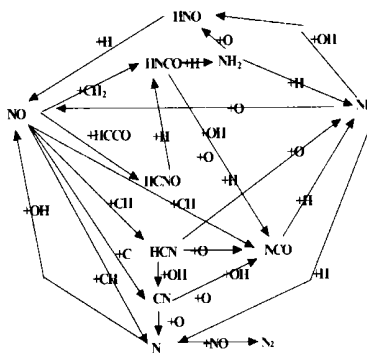


图4 GRI 机理

3.2 天然气再燃过量空气系数的影响

随着还原区的过量空气系数的增加,NO_x排放成指数关系迅速增加,同时未燃尽热损失成线性下降^[3],再燃区的过量空气系数存在一个最佳值。文献[3,5,6]推荐天然气再燃区的过量空气系数为0.85~0.9,主燃区的过量空气系数为1.05~1.11;主燃区在一定过量空气系数下,主燃料煤的特性对NO_x的排放基本没有影响^[3]。

3.3 停留时间的影响

再燃区还原中再燃燃料和NO_x的停留时间对NO_x的削减是有利的,但过长的停留时间是没有必要的,不同的作者认为最佳NO_x削减的停留时间是不同的,大约处于0.4 s和1 s之间^[5]。文献[5]认为停留时间在1.5 s时NO_x排放量低于200 mg/Nm³。文献[6]认为停留时间为700 ms对NO_x的削减已经足够,天然气在形成NO_x浓度最高的地方喷入对NO_x的脱除效果最好。

3.4 再燃燃料中的某些组分的影响

再燃燃料中含有一定量的HCN组分时,对NO_x的还原率有很大的影响,HCN含量越高,NO_x的还原率也越高,但通过再燃区出口进入燃尽区的TFN(NO_x+HCN+NH₃)含量也增大,这样可能在燃尽区形成大量的NO_x,对降低NO_x的总排放量不利^[1,8]。再燃燃料中H₂的存在对NO_x的削减占有重要地位^[3]。在CH₄-空气火焰中加入少量的H₂能够有效降低NO、NO₂和N₂O的浓度,因为H₂的加入减少了HO₂同时增加了O、H的浓度,有利于NO_x的削减,但CH₄-空气火焰中加入CO会增加NO_x的排放量,因为增加了HO₂和CHO的浓度^[7]。Tree^[11]测定了先进再燃烧法过程中各种气体含量的浓度情况,发现NH₃在适当的温度、过量空气系数和各种气体成分的浓度下,对NO_x的削减是很显著的。文献[9]实验结果是:天然气的C₂H₆含量增加可以增加燃烧速率、CO和NO_x的排放量。

实际上,影响再燃脱硝的效率的各种因素是相互联系的,不是单变量影响的。所以从实验手段对天然气再燃烧脱硝进行优化是必要的,建立精确的模型对这个过程进行模拟和优化也是必要的。

3.5 不同再燃燃料的影响

由于天然气中可能含有其它燃料中的组分,有必要比较天然气和其它燃料的脱硝情况。研究表明:煤粉(褐煤或者褐煤焦)有可能是一种比甲烷更好的再燃燃料^[2,16]。煤粉作为再燃燃料,包括了挥发份对NO_x的均相气体再燃和煤焦对NO_x的异相再燃

两部分(异相反应一般来说是微弱的^[8]),煤粉中特别是其挥发份的含氮部分有可能和 NO_x 发生反应,对降低 NO_x 的排放是有利的。甲烷和综合气(8% H_2 , 25% CO , 61%碳氢化合物; 38% H_2 , 41% CO , 21%碳氢化合物)对 NO_x 的削减率相差不大,但热解气对 NO_x 的削减率比前面两者好^[5]。Jamal^[8]测定了褐煤再燃和天然气再燃区中的HCN和NH浓度,发现褐煤粉再燃区中的HCN和NH浓度比天然气高,在最后的燃尽区中的TFN褐煤粉比天然气大,所以天然气对 NO_x 的总体削减量比褐煤好。MacAhey^[4]在煤粉炉中利用煤—煤再燃和天然气—煤再燃进行技术和经济的比较结果表明:天然气—煤再燃比煤—煤再燃的投资费用少,前者的锅炉不完全燃烧热损失少,但当天然气价格高于煤一定数值时,前者的运行费用高^[4]。两者的脱硝率相差不大,大约50%。Rafael^[12]的结论是:在低温下($< 100\text{ }^\circ\text{C}$),不同再燃燃料对 NO_x 的削减的影响是很显著的,乙炔、乙烷、乙烯比天然气和甲烷的效果更好,但天然气和甲烷对 NO_x 的削减效果在高温下可能好点。

4 天然气再燃脱硝应注意的问题和应用前景

实施天然气再燃技术时,再燃工况应该进行优化,既要保证再燃区较高的 NO_x 还原率,又要保证再燃区较低的含氮组分浓度。选择适当的再燃区的温度、过量空气系数、停留时间等因素,最大程度地降低 NO_x 的排放。在引入天然气再燃脱硝的同时,

要考虑对锅炉热力状况的影响。再燃燃料和主要燃料(煤)的热值比要保证在10%~20%之间。喷入位置应该选择在形成 NO_x 浓度最高的地方,并且保证有一定的速度,加快天然气和 NO_x 的混合。在实施天然气再燃脱硝的同时,还可以结合其它的脱硝方式,如分级燃烧、浓淡偏差燃烧和烟气再循环燃烧。在保证锅炉燃烧效率等条件下,最大限度地降低 NO_x 的排放。

在天然气的开发方面,我国的天然气资源为38.04万亿 m^3 ,储采比为50:1,预计随着今后勘探和研究程度的加深,天然气的资源利用将会继续上升。我国90%的天然气集中于塔里木、四川、莺—琼、东海、鄂尔多斯、准葛尔、渤海湾、松辽、吐哈等区域,根据上述的分布,我国可以分为中西部、西北、近海和东部等四大含气区,其中西部含气区占全国的30%^[19]。随着我国“西气东输”工程的实现,天然气在电力工业上应用的比例逐渐增加,今后利用天然气再燃脱硝技术具有较大的现实意义。研究天然气再燃脱硝的机理和开发相应工程技术具有重要的意义。

5 结论

(1) 天然气再燃脱硝技术在我国电力行业是可行的。

(2) 为了达到较好的脱硝效果,再燃区的温度可以选择在1247~1343K之间,再燃区的过量空气系数选择在0.85~0.9之间,再燃区的停留时间大约处于0.4s和1s之间,再燃燃料的喷入位置应该选择在 NO_x 浓度的最大地方,并且保证天然气和

NO_x 的充分混合。在天然气中适当增加HCN、 NH_3 或者热解气对脱硝是有利的。

(3) 天然气再燃脱硝机理模型有待进一步精确。

(4) 天然气脱硝中的各个因素是相互关联的,应该根据不同的情况进行优化选择。

参考文献:

- [1] 钟北京,傅维标.再燃燃料中HCN对 NO_x 还原的影响[J].热能动力工程,2000,15(1):4-8
- [2] LIU HAO, EDWARD HAMPARTSOUMIAN, BERNARD M GIBBS. Evaluation of the optimal fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning[J]. *Fuel*, 1997, 76(11): 985-993.
- [3] GERRY J H. Optimization of combustion by fuel testing in a NO_x reduction test facility[J]. *Fuel*, 1997, 76(13): 1269-1275.
- [4] MACAHEY S, MCMULLAN J T, WILLIAMS B C. Techno-economic analysis of NO_x reduction technologies in p. f. boilers [J]. *Fuel*, 1999, 78(14): 1771-1778.
- [5] HARTMUT SPLIETHOFF, ULRICH GR-EUL, HELMUT RUDIGER, *et al.* Basic effects on NO_x emissions in air staging and reburning at a bench-scale test facility[J]. *Fuel*, 1996, 75(5): 560-564.
- [6] WASEEM A N, ROBERT E J, JACOB A P, *et al.* Detailed measurements in a pulverized coal flame with natural gas reburning[J]. *Fuel*, 1999, 78(6): 689-699.
- [7] EL-SHERIF S A. Control of NO emissions by gaseous additives in methane-air and carbon monoxide-air flame[J]. *Fuel*, 2000, 79(5): 567-575.
- [8] JAMAL B M, JOST WENDT O L. Air staging and reburning mechanisms for NO_x abatement in a laboratory coal[J]. *Fuel*, 1994, 73(7): 1020-1025.
- [9] EL-SHERIF A S. Effects of natural gas composition on the nitrogen oxide, flame structure and reburning velocity under laminar premixed flame conditions[J]. *Fuel*, 1998, 77(14): 1539-1547.

(下转第13页)

提高的趋势,但是,吸收剂喷入水合反应器后随着烟气一起流动,烟气流速提高时,石灰颗粒在反应器内的停留时间会相应缩短,硫化时间减少,而反应时间是影响脱硫效率的主要因素,所以最终使脱硫效率降低。反之,当烟气流速降低时,则会相应地延长石灰颗粒在水合反应器内的硫化反应时间,使脱硫效率得到增加。但是,烟气流速也不能过低,否则不能带走石灰颗粒,对硫化反应不利。

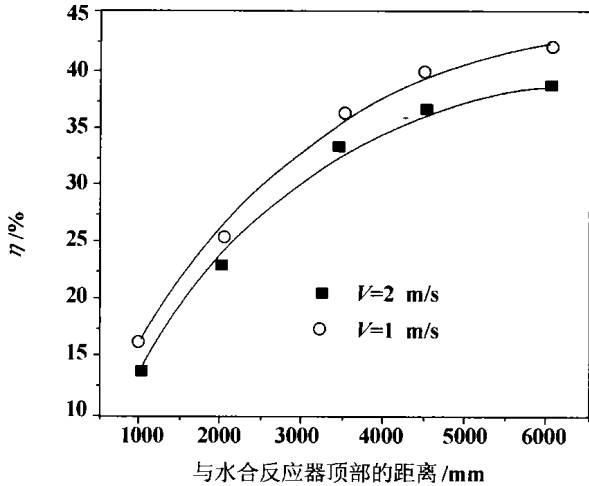


图 5 烟气流速对脱硫效率的影响

(1) 脱硫剂在反应器内的停留时间对脱硫效率的影响显著,尤其在反应器的初始阶段。

(2) ΔT 对脱硫效率的影响显著, ΔT 越低脱硫效率越高。

(3) 增加钙硫比能提高脱硫效率,但当钙硫比达到 2.5 以后,增加钙硫比对脱硫效率的提高效果并不明显。

(4) 烟气流速会影响脱硫效率,当流速增加时,由于反应时间缩短,使脱硫效率降低。而当流速降低时,反应时间则会相应延长,从而提高脱硫效率。

参考文献:

- [1] 唐庆,徐旭常,顾一兵. 蒸汽活化对钙基脱硫剂孔结构及固硫能力影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 1998, 19(3): 392-396.
- [2] 时黎明,徐旭常. 水合作用对钙基吸收剂脱硫特性的影响[J]. 环境工程, 1998, 16(2): 37-40.
- [3] 高翔,骆仲决,陈亚非,等. 水分对钙基吸收剂脱硫性能影响的研究[J]. 燃烧科学与技术, 1999, 5(1): 39-45.
- [4] 詹华忠,李冰. 喷钙脱硫系统中增湿活化器的作用以及液滴和固体颗粒的碰撞实验研究[J]. 工程热物理学报, 1994, 15(1): 94-98.
- [5] 陆永琪,徐瑾. 提高钙基吸着剂脱硫活性的实验研究[J]. 环境工程, 1998, 16(5): 30-33.

5 结论

(何静芳 编辑)

(上接第 9 页)

- [10] HAN DONGHEE, MUNGAL M G, ZAMANSKY V M. Prediction of NO_x control by basic and advanced gas reburning using the two-stage lagrangian model[J]. **Combustion and Flame**, 1999, 119(4): 483-493.
- [11] TREE D R, CLARK A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in pulverized coal flames[J]. **Fuel**, 2000, 79(13): 1687-1695.
- [12] RAFAEL BILBAO, ANGELA MILLER-A, MARIA ALZUETA U, et al. Evaluation of the use of different hydrocarbon

fuels for gas reburning[J]. **Fuel**, 1997, 76(14/15): 1401-1407.

- [13] DAGAUT P, LECOMTE F, CHEVALLIER S, et al. Experimental and detail kinetic modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions[J]. **Combustion Sci Tech**, 1998, 139(2): 329-363.
- [14] PETER GLARBORG, MARIA ALZUETA U, KIM DAM-JOHANSEN, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interaction in a flow reactor[J]. **Combustion and Flame**, 1998, 115(1): 1-27.

[15] BRADLEY A W, LOUISE P. The effect of nitric oxide on premixed flames of CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_2H_2 [J]. **Combustion and Flame**, 1997, 111(1): 87-110.

[16] JAVIER CESAR DOPAZO, NORBERTO FUEYO, MANUEL HERNANDEZ, et al. Investigation of low NO_x strategies for natural gas combustion[J]. **Fuel**, 1997, 76(5): 435-442.

[17] 李宏勋,孙起瑞,宋晓东. 我国天然气产业的现状与发展战略[J]. 西南石油学院学报, 2000, 22(1): 90-94.

(何静芳 编辑)

薄层活化法在国外工业中的研究发展= **The Research and Development of Thin Film Activation Method in the Industries of Some Foreign Countries** [刊, 汉] / QI Hong-wei, SHENG Hui-yu, MA Jia-ju, et al (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 1 ~ 6

A broad overview is given of the current state of research and development concerning thin-film activation method along with a description of its basic principles, measuring method, general applications and some issues worthy of close attention. Moreover, summed up are the merits of the proposed method. **Key words:** thin film activation, industrial equipment, wear, corrosion, monitoring

天然气再燃脱硝的原理和技术= **Basic Principles and Technology of Denitration through the Reburning of Natural Gas** [刊, 汉] / SHEN Bo-xiong, YAO Qiang (Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 7 ~ 9, 13

With respect to the mechanism of denitration by way of natural gas reburning a comprehensive assessment is conducted of the influence of some key parameters of this denitration technology on the denitration efficiency. Several kinds of fuel for reburning were compared in terms of their effect on the denitration efficiency. It has been found, that to achieve a relatively high denitration effectiveness, proper values should be selected as regards the following: reburning zone temperature, excess air factor and residence time in the reburning zone, as well as an appropriate location of the spray of fuel reburned. It is beneficial to add a proper amount of HCN, HN_3 or pyrolysis gas to the natural gas. Due to the interaction of the above parameters an optimization effort is in order, depending on specific conditions. **Key words:** natural gas, reburning zone, denitration

蒸汽水合生石灰的脱硫实验研究= **Experimental Study of the Desulfurization Performance of Calcium Oxide Activated by Steam Humidification** [刊, 汉] / LIU Xian-zhuo, ZHAO Chang-sui, WU Shu-zhi, QIAN Xiao-dong (Education Ministry Key Lab on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1); — 10 ~ 13

On a test rig of flue gas humidification and desulfurization an experimental study was conducted of the desulfurization performance of calcium oxide activated by steam humidification. The study results indicate that a whole range of parameters, such as Ca/S molar ratio, approach-to-saturation temperature (temperature difference between flue gas and water steam dew point), flue gas flow speed (residence time), exercise a major influence on the desulfurization efficiency. A rational allocation of the above parameters can result in a significant enhancement of the desulfurization efficiency. **Key words:** desulfurization, lime, steam humidification

T 型三通管横向射流流动与传热实验研究= **Experimental Study of Transverse Jet Flow and Heat Transfer of a T-shaped Three-way Pipe** [刊, 汉] / WANG Hai-jun, CHEN Ting-kuan, LUO Yu-shan, WU Mei (National Key Lab of Multi-phase Flow in Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 14 ~ 16, 22

An experimental study was conducted of the transverse jet flow and heat transfer in a T-shaped three-way pipe with different speed ratios of jet flow and main flow. As a result, obtained are the basic characteristics of the flows and the temperature fluctuation features of local points at various flow speed ratios. In addition, measurements were taken of the local heat transfer factors at some key locations. **Key words:** T-shaped three-way pipe, transverse jet flow, flow, heat trans-